



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification: A61K 7/42	A1	(11) International Publication Number: WO 00/44340
		(43) International Publication Date: 03 August 2000 (03.08.2000)

(21) International Application Number: PCT/EP00/00382

(22) International Filing Date: 19 January 2000 (19.01.2000)

(30) Priority Data:

199 04 329.9 28 January 1999 (28.01.1999) DE

(60) Parent Application or Grant

COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [/]; (). KAWA, Rolf [/];
(). FABRY, Bernd [/]; (). KAWA, Rolf [/]; (). FABRY, Bernd
[/]; ().

Published

(54) Title: COSMETIC AND/OR PHARMACEUTICAL PREPARATIONS

(54) Titre: PREPARATIONS COSMETIQUES ET/OU PHARMACEUTIQUES

(57) Abstract

The invention relates to cosmetic and/or pharmaceutical preparations containing (a) UV-A filters having an enamine structure, and (b) oil components and/or emulsifiers with a polarity of between 1.0 and 4.0 Debye. The above compositions are characterized in that they are especially photostable.

(57) Abrégé

L'invention concerne des préparations cosmétiques et/ou pharmaceutiques contenant (a) des filtres UVA avec une structure énamine et (b) des constituants huile et/ou des émulsifiants ayant une polarité comprise entre 1,0 et 4,0 Debye. Ces agents se caractérisent en ce qu'ils sont particulièrement photostables.

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 7 : A61K 7/42	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/44340 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 3. August 2000 (03.08.00)		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00382 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Januar 2000 (19.01.00) (30) Prioritätsdaten: 199 04 329.9 28. Januar 1999 (28.01.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COG- NIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestr. 28, D-40789 Monheim (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Str. 31, D-41352 Korschenbroich (DE). </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> (81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> </td> </tr> </table>			(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00382 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Januar 2000 (19.01.00) (30) Prioritätsdaten: 199 04 329.9 28. Januar 1999 (28.01.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COG- NIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestr. 28, D-40789 Monheim (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Str. 31, D-41352 Korschenbroich (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/00382 (22) Internationales Anmeldedatum: 19. Januar 2000 (19.01.00) (30) Prioritätsdaten: 199 04 329.9 28. Januar 1999 (28.01.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): COG- NIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstr. 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestr. 28, D-40789 Monheim (DE). FABRY, Bernd [DE/DE]; Danziger Str. 31, D-41352 Korschenbroich (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AU, JP, NZ, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>			
(54) Title: COSMETIC AND/OR PHARMACEUTICAL PREPARATIONS (54) Bezeichnung: KOSMETISCHE UND/ODER PHARMAZEUTISCHE ZUBEREITUNGEN (57) Abstract The invention relates to cosmetic and/or pharmaceutical preparations containing (a) UV-A filters having an enamine structure, and (b) oil components and/or emulsifiers with a polarity of between 1.0 and 4.0 Debye. The above compositions are characterized in that they are especially photostable. (57) Zusammenfassung Vorgeschlagen werden kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend (a) UV-A-Filter mit Enaminstruktur und (b) Ölkomponenten und/oder Emulgatoren mit einer Polarität im Bereich von 1,0 bis 4,0 Debye. Die Mittel zeichnen sich durch besondere Photostabilität aus.				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabon	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LJ	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Description

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Sonnenschutzmittel und betrifft neue Zubereitungen, welche UV-A-Filter vom Enamintyp zusammen mit Ölkörpern und/oder Emulgatoren einer definierten Polarität enthalten.

Stand der Technik

Die kosmetischen Sonnenschutzprodukte schützen die menschliche Haut nicht nur vor den direkten Folgen der UV-A und UV-B-Strahlung, also vor Sonnenbrand, sondern auch vor den indirekten Folgen in Form von Hautalterung und Hautkrebs. Deshalb werden in der Regel organische Filtersubstanzen eingesetzt, die aufgrund ihrer chemischen Struktur in der Lage sind, ultraviolettes Licht zu absorbieren. Durch die Aufnahme der UV-Strahlung werden im Filtermolekül Elektronen in einen angeregten Zustand versetzt. Die dabei aufgenommene Energie wird anschließend in Form von Wärmestrahlung wieder freigesetzt, wobei photostabile Moleküle in ihren energetischen Grundzustand zurückkehren, während bei photoinstabilen Filtern eine chemische Veränderung eintritt, wie beispielsweise eine Isomerisierung oder ein radikalischer Abbau.

Insbesondere der Schutz gegen UV-A-Strahlung gewinnt immer mehr an Bedeutung, da diese Form der Strahlung bis in die tieferen Hautschichten eindringt und dabei zellschädigende phototoxische sowie photoallergische Reaktionen auslösen kann. Neueste Untersuchungen belegen beispielsweise, daß irreversible Lichtschäden in Form von Bindegewebsdegeneration, Hautcarcinomen und Spinalomen möglich sind. Ein besonders wirkungsvoller UV-A-Filter des Marktes ist das Butyl Methoxydibenzoylmethane, das jedoch nur eine geringe Photostabilität besitzt. Für dieses Molekül sind bislang 12 Abbauprodukte bekannt, wobei über das phototoxische Potential dieser Stoffe bislang keine gesicherten Erkenntnisse vorliegen. Für den Anwender von Sonnenschutzmitteln ist daher die Existenz eines gewissen Sensibilisierungspotentials nicht auszuschließen.

Eine interessante Alternative zu Butyl Methoxydibenzoylmethane stellen Enaminderivate dar, wie sie beispielsweise in der Deutschen Patentanmeldung DE 19712033 A1 (BASF) beschrieben werden. Diese Stoffe weisen zwar eine hohe Photostabilität auf, erreichen jedoch nicht die von der Kosmetikindustrie geforderte 100%-Marke. Demzufolge hat die Aufgabe der vorliegenden Erfin-

5 dung darin bestanden, neue Zubereitungen auf Basis der genannten Filter zur Verfügung zu stellen, die eine Photostabilität größer 98 % aufweisen.

10 Beschreibung der Erfindung

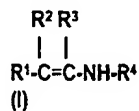
 Gegenstand der Erfindung sind kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend

- 15 (a) UV-A-Filter vom Enamintyp und
 (b) Ölkomponenten und/oder Emulgatoren einer Polarität im Bereich von 1 bis 4, vorzugsweise 1,5 bis 3,5 Debye.

20 Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Kombination der speziellen UV-A-Filter mit kosmetischen Inhaltsstoffen einer definierten Polarität den Photoabbau inhibiert, während in Abmischung mit Stoffen beispielsweise einer niedrigeren Polarität die Photostabilität weiter vermindert wird.

25 UV-A-Filter

30 Bei den als Komponente (a) einzusetzenden UV-A-Filtern mit Enaminstruktur handelt es sich um bekannte Stoffe, die beispielsweise in der bereits eingangs genannten Deutschen Patentanmeldung DE 19712033 A1 beschrieben werden. Vorzugsweise folgen die Filter der Formel (I),



40 in der die Doppelbindung in der E oder Z Konfiguration vorliegt und R¹ für COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁸O-P(-OR⁷)=O, R² für COOR⁶, COR⁶, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁸O-P(-OR⁷)=O, R³ für Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder hetero-

45 aromatischen Rest mit 5 bis 12 Ringatomen, und R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen offenkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Reste R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie ge-

5

3

bunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann.

10

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind in den Mitteln UV-A-Filter der Formel (I) enthalten in der, R³ für Wasserstoff, R¹ für CN, COOR⁵ und COR⁵ und R² für CN, COOR⁶ und COR⁶ stehen, wobei R⁵ und R⁶ voneinander unabhängig offenkettige oder verzweigte aliphatische oder gegebenenfalls substituierte, aromatische Reste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeuten. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in der R³ für Wasserstoff, R¹ für CN, COOR⁵ und COR⁵ und R² für CN, COOR⁶ und COR⁶ stehen, wobei R⁵ und R⁶ voneinander unabhängig offenkettige oder verzweigte aliphatische oder gegebenenfalls substituierte, aromatische Reste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeuten und R⁴ für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen im Ring, insbesondere einen substituierten Phenyl-, Thienyl-, Furyl-, Pyridyl-, Indolyl- oder Naphthylenrest und besonders bevorzugt für einen gegebenenfalls substituierten Phenyl- oder Thienylrest steht. Als Substituenten kommen sowohl lipophile als auch hydrophile Substituenten mit z.B. bis zu 20 Kohlenstoffatomen in Betracht. Lipophile, d.h. die Öllöslichkeit der Verbindungen der Formel (I) verstärkende Reste sind z.B. aliphatische oder cycloaliphatische Reste insbesondere Alkylreste mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, Alkoxy-, Mono- und Dialkylamino-, Alkoxy-carbonyl-, Mono- und Dialkylaminocarbonyl-, Mono- und Dialkylaminosulfonylreste, ferner Cyan-, Nitro-, Brom-, Chlor-, Iod- oder Fluorsubstituenten. Hydrophile, d.h. die Wasserlöslichkeit der Verbindungen der Formel (I) ermöglichende Reste sind z.B. Carboxy- und Sulfoxyreste und insbesondere deren Salze mit beliebigen physiologisch verträglichen Kationen, wie die Alkalisalze oder wie die Trialkylammoniumsalze, wie Tri-(hydroxyalkyl)ammoniumsalze oder die 2-Methylpropan-1-ol-2-ammoniumsalze. Ferner kommen Alkylammoniumreste mit beliebigen physiologisch verträglichen Anionen in Betracht. Als Alkoxyreste kommen solche mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen in Betracht. Beispielsweise sind die folgenden Reste zu nennen:

25

30

35

40

45

- methoxy isopropoxy-
- n-propoxy- 1-methylpropoxy-
- n-butoxy- n-pentoxy-
- 2-methylpropoxy- 3-methylbutoxy-
- 1,1-dimethylpropoxy- 2,2-dimethylpropoxy-
- hexoxy- 1-methyl-1-ethylpropoxy-
- heptoxy- octoxy-
- 2-ethylhexoxy-

50

Als Mono- oder Dialkylaminoreste kommen z.B. solche in Betracht, die Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen enthalten, wie Methyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, 2-Methylpropyl-, 1,1-Dimethylpropyl-,

55

Hexyl-, Heptyl-, 2-Ethylhexyl-, Isopropyl-, 1-Methylpropyl-, n-Pentyl-, 3-Methylbutyl-, 2,2-Dimethylpropyl-, 1-Methyl-1-ethylpropyl- und Octyl. Diese Reste sind gleichermaßen in den Mono- und Dialkylaminocarbonyl- und Sulfonylresten enthalten. Alkoxy-carbonylreste sind z.B. Ester, die die oben genannten Alkoxyreste oder Reste von höheren Alkoholen z.B. mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen, wie iso-C₁₅-Alkohol, enthalten.

Ölkomponenten und Emulgatoren

Bezüglich der Auswahl der Ölkomponenten und Emulgatoren stellt ihre Polarität das entscheidende Kriterium dar. Das Dipolmoment der in Frage kommenden Stoffe kann beispielsweise nach der Formel von Onsager [vgl. Seifen-Öle-Fette-Wachse, 115, 459-61 (1989)] berechnet werden.

Als Ölkomponenten der erforderlichen Polarität kommen insbesondere Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Tri-mertriol) und/oder Guerbetalkoholen, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoessäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoessäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen in Betracht.

Als geeignete Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Anlagerungsprodukte von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe;
- (2) C_{12/18}-Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin;

- (3) Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte;
- (4) Alkylmono- und -oligoglycoside mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga;
- (5) Polyglycerinester, wie z.B. Polyglycerinpolyricinoleat, Polyglycerinpoly-12-hydroxystearat oder Polyglycerindimerisostearat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (6) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter $C_{6/22}$ -Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose);
- (7) Mono-, Di- und Trialkylphosphate sowie Mono-, Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salze;
- (8) Wollwachsalkohole;
- (9) Polyalkylenglycole sowie
- (10) Glycerincarbonat.

Die Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid und/oder von Propylenoxid an Fettalkohole, Fettsäuren, Alkylphenole, Glycerinmono- und -diester sowie Sorbitanmono- und -diester von Fettsäuren oder an Ricinusöl stellen bekannte, im Handel erhältliche Produkte dar. Es handelt sich dabei um Homologengemische, deren mittlerer Alkoxylierungsgrad dem Verhältnis der Stoffmengen von Ethylenoxid und/ oder Propylenoxid und Substrat, mit denen die Anlagerungsreaktion durchgeführt wird, entspricht. $C_{12/18}$ -Fettsäuremono- und -diester von Anlagerungsprodukten von Ethylenoxid an Glycerin sind aus DE 2024051 PS als Rückfettungsmittel für kosmetische Zubereitungen bekannt.

$C_{8/18}$ -Alkylmono- und -oligoglycoside, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind aus dem Stand der Technik bekannt. Ihre Herstellung erfolgt insbesondere durch Umsetzung von Glucose oder Oligosacchariden mit primären Alkoholen mit 8 bis 18 C-Atomen. Bezüglich des Glycosidrestes gilt, daß sowohl Monoglycoside, bei denen ein cyclischer Zuckerrest glycosidisch an den Fettalkohol gebunden ist, als auch oligomere Glycoside mit einem Oligomerisationsgrad bis vorzugsweise etwa 8 geeignet sind. Der Oligomerisierungsgrad ist dabei ein statistischer Mittelwert, dem eine für solche technischen Produkte übliche Homologenverteilung zugrunde liegt.

Weiterhin können als Emulgatoren zwitterionische Tenside verwendet werden. Als zwitterionische Tenside werden solche oberflächenaktiven Verbindungen bezeichnet, die im Molekül mindestens eine quartäre Ammoniumgruppe und mindestens eine Carboxylat- und eine Sulfonatgruppe tragen. Besonders geeignete zwitterionische Tenside sind die sogenannten Betaine wie die N-Alkyl-N,N-

dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosalkyldimethylammoniumglycinat, N-Acylaminopropyl-N,N-dimethylammoniumglycinate, beispielsweise das Kokosacylaminopropyldimethylammoniumglycinat, und 2-Alkyl-3-carboxylmethyl-3-hydroxyethylimidazoline mit jeweils 8 bis 18 C-Atomen in der Alkyl- oder Acylgruppe sowie das Kokosacylaminoethylhydroxyethylcarboxymethylglycinat. Besonders bevorzugt ist das unter der CTFA-Bezeichnung *Cocamidopropyl Betaine* bekannte Fettsäureamid-Derivat. Ebenfalls geeignete Emulgatoren sind ampholytische Tenside. Unter ampholytischen Tensiden werden solche oberflächenaktiven Verbindungen verstanden, die außer einer C_{8/18}-Alkyl- oder -Acylgruppe im Molekül mindestens eine freie Aminogruppe und mindestens eine -COOH- oder -SO₃H-Gruppe enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind. Beispiele für geeignete ampholytische Tenside sind N-Alkylglycine, N-Alkylpropionsäuren, N-Alkylaminobuttersäuren, N-Alkyliminodipropionsäuren, N-Hydroxyethyl-N-alkylamidopropylglycine, N-Alkyltaurine, N-Alkylsarcosine, 2-Alkylaminopropionsäuren und Alkylaminoessigsäuren mit jeweils etwa 8 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe. Besonders bevorzugte ampholytische Tenside sind das N-Kokosalkylaminopropionat, das Kokosacylaminoethylaminopropionat und das C_{12/18}-Acylsarcosin. Neben den ampholytischen kommen auch quartäre Emulgatoren in Betracht, wobei solche vom Typ der Esterquats, vorzugsweise methylquaternierte Difettsäuretriethanolaminester-Salze, besonders bevorzugt sind.

Gewerbliche Anwendbarkeit

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die kosmetischen und/oder pharmazeutischen Zubereitungen

- (a) 0,1 bis 5, vorzugsweise 1 bis 3 Gew.-% UV-A-Filter mit Enaminstruktur und
- (b) 0,5 bis 50, vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% Ölkomponenten und/oder Emulgatoren mit einer Polarität im Bereich von 1,0 bis 4,0, vorzugsweise 1,5 bis 3,5 Debye,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfs und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen

Die erfindungsgemäßen Mittel, wie beispielsweise Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wäßrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen, Wachs/Fett-Massen, Stiftpräparate, Puder oder Salben, können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Überfettungsmittel, Perlglanz-

wachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel, weitere UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside** sind Fettalkoholpolyglycoethersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, α -Olefinulfonate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxilierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage: Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycol-distearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosiden und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Aerosil-Typen (hydrophile Kieselsäuren), Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie

beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingegengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete kationische Polymere sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinylimidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemviron), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der FR 2252840 A sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenaldehyden, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobomylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert. Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropyl-methacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/ Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete Siliconverbindungen sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Weiterhin geeignet sind Simethicone, bei denen es sich um Mischungen aus Dimethiconen mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 200 bis 300 Dimethylsiloxan-Einheiten und hydrierten Silicaten handelt. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in *Cosm.Toil.* **91**, 27 (1976).

Typische Beispiele für Fette sind Glyceride, als Wachse kommen u.a. Bienenwachs, Carnaubawachs, Candelillawachs, Montanwachs, Paraffinwachs, hydriertes Ricinusöl, bei Raumtemperatur feste Fettsäureester oder Mikrowachse gegebenenfalls in Kombination mit hydrophilen Wachsen, z.B. Cetylstearylalkohol oder Partialglyceriden in Frage. Als Stabilisatoren können Metallsalze von Fettsäuren, wie z.B. Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinkstearat bzw. -ricinoleat eingesetzt werden.

Unter biogenen Wirkstoffen sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als Deowirkstoffe kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrate in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wässriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschluss der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung [vgl. J.Soc. Cosm.Chem. 24, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet beispielsweise sich ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel $[Al_2(OH)_5Cl] \cdot 2,5 H_2O$ entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. J.Pharm.Pharmacol. 26, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylactate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Sterolsulfate oder -phosphate, wie beispielsweise Lanosterin-, Cholesterin-, Campesterin-, Stigmasterin- und Sitosterinsulfat bzw. -phosphat, Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stifzube-reitungen enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidylgluco-

nat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphen-oxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Als Antischuppenmittel können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche Filmbildner sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als Quellmittel für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in Cosm.Toil. 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter UV-Lichtschutzfaktoren sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidenampher bzw. 3-Benzylidenampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der EP 0693471 B1 beschrieben;
- 4-Aminobenzoesäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoesäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoesäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäureisopropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester, 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäure-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Triänilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyltriazon, wie in der EP 0818450 A1 beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der EP 0694521 B1 beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;
- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage. Beispiele für geeignete Metalloxide sind insbesondere Zinkoxid und Titandioxid und daneben Oxide des Eisens, Zirkoniums, Siliciums, Mangans, Aluminiums und Cers sowie deren Gemische. Als Salze können Silicate (Talk), Bariumsulfat oder Zinkstearat eingesetzt werden. Die Oxide und Salze werden in Form der Pigmente für hautpflegende und hautschützende Emulsionen und dekorative Kosmetik verwendet. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Die Pigmente können auch oberflächenbehandelt, d.h. hydrophilisiert oder hydrophobiert vorliegen. Typische Beispiele sind gecoatete Titandioxide, wie z.B. Titandioxid T 805 (Degussa) oder Eusolex® T2000 (Merck). Als hydrophobe Coatingmittel kommen dabei vor allem Silicone und dabei speziell Trialkoxyoctylsilane oder Simethicone in Frage. In Sonnenschutzmitteln werden bevorzugt sogenannte Mikro- oder Nanopigmente eingesetzt. Vorzugsweise wird mikronisiertes Zinkoxid verwendet. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in *SÖFW-Journal* 122, 543 (1996) zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glu-

tation, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hamsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner Hydrotrope, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Die Polyole können noch weitere funktionelle Gruppen, insbesondere Aminogruppen, enthalten bzw. mit Stickstoff modifiziert sein. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Methyolverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,

- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminosucker, wie beispielsweise Glucamin;
- Dialkoholamine, wie Diethanolamin oder 2-Amino-1,3-propandiol.

Als Konservierungsmittel eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als Insekten-Repellentien kommen N,N-Diethyl-m-toluamid, 1,2-Pentandiol oder Insekten-Repellent 3535 in Frage, als Selbstbräuner eignet sich Dihydroxyacetone.

Als Parfümöle seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedern-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethyl-phenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxy-citronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpineol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyrat, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimaldehyd, Geraniol, Benzylacetone, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylamilglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascene, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP,

5 Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

10 Als Farbstoffe können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation "Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106 zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

15 Typische Beispiele für keimhemmende Mittel sind Konservierungsmittel mit spezifischer Wirkung gegen gram-positive Bakterien wie etwa 2,4,4'-Trichlor-2'-hydroxydiphenylether, Chlorhexidin (1,6-Di-(4-chlorphenyl-biguanido)-hexan) oder TCC (3,4,4'-Trichlorcarbanilid). Auch zahlreiche Riechstoffe und etherische Öle weisen antimikrobielle Eigenschaften auf. Typische Beispiele sind die Wirkstoffe Eugenol, Menthol und Thymol in Nelken-, Minz- und Thymianöl. Ein interessantes natürliches Deomittel ist der Terpenalkohol Farnesol (3,7,11-Trimethyl-2,6,10-dodecatrien-1-ol), der im Lindenblütenöl vorhanden ist und einen Maiglöckchengeruch hat. Auch Glycerinmonolaurat hat sich als Bakteriostatikum bewährt. Üblicherweise liegt der Anteil der zusätzlichen keimhemmenden Mittel bei etwa 0,1 bis 2 Gew.-% - bezogen auf den auf den Feststoffanteil der Zubereitungen.

20
25
30 Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Die Photostabilität verschiedener UV-A-Filter gegebenenfalls in Abmischung mit unterschiedlichen Ölkomponenten bzw. Emulgatoren wurde nach der von der Firma Merck anlässlich des APV-Seminars vom 17.-18.9.1997 in Fulda veröffentlichten Methode bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Beispiele 1 bis 6 sind erfindungsgemäß, die Beispiele V1 und V2 dienen zum Vergleich.

Tabelle 1
Photostabilität

Zusammensetzung / Performance	1	2	3	4	5	6	V1	V2
UV-A-Filter DE 19712033, Tab.2, Verb. 1	1,0	-	-	1,0	-	-	1,0	1,0
UV-A-Filter DE 19712033, Tab.2, Verb. 2	-	1,0	-	-	1,0	-	-	-
UV-A-Filter DE 19712033, Tab.2, Verb. 24	-	-	1,0	-	-	1,0	-	-
Cocoglycerides (Dipolmoment 2,6 Debye)	9,0	9,0	9,0	-	-	-	-	-
Dicaprylyl Ether (Dipolmoment 1,5 Debey)	-	-	-	9,0	9,0	9,0	-	-
Paraffinöl (Dipolmoment 0,8 Debey)	-	-	-	-	-	-	-	9,0
Wasser	ad 100							
Photostabilität [%-rel.]	100	100	100	100	100	100	18	20

In der nachfolgenden Tabelle 2 finden sich eine Reihe von Formulierungsbeispielen. Die Zubereitungen 1, 3, 5, 9 bis 11, 13, 16 sowie 21 bis 22 stellen Cremes dar, alle übrigen Lotionen.

Tabelle 2
Formulierungsbeispiele (Forts.) - Mengenangaben als Gew.-%

Komponente (INCI)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	-	4	2	-	4	3	3	-	-	2	-
Glyceryl Oleate	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-
Polyglyceryl-3 Diisostearate	-	-	-	4	-	3	-	-	-	-	1
Cetyl Dimethicone Copolyol	-	-	1	-	-	-	-	4	-	-	-
Methyl Glucose Dioleate	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-
Diisostearyl Polyglyceryl-3 Diisostearate	-	-	-	-	-	-	4	-	2	-	-
Dicocoyl Pentaerythrityl Distearyl Citrate	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-	-
PEG-7 Hydrogenated Castor Oil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4
Zinc Stearate	-	2	1	-	1	1	-	-	1	1	1
Microcrystalline Wax	-	-	-	5	-	-	2	-	-	-	-
Beeswax	-	4	1	-	1	-	-	-	5	9	7
Cetearyl Glucoside	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
Isostearic Acid	-	-	-	1	1	-	1	1	-	-	-
PVP / Hexadecene Copolymer	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-
Lanolin Alcohol	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lanolin	-	-	-	5	-	-	-	-	-	-	4
Myristyl Lactate	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	1
Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate	-	-	-	-	-	3	-	-	4	-	-
Cocoglycerides	-	6	-	-	-	3	6	-	-	-	-
C12/15 Alkyl Benzoate	-	-	-	-	5	-	-	5	-	-	-
Dicaprylyl Carbonate	-	-	4	-	-	-	2	-	-	-	-
Dicaprylyl Ether	-	3	-	-	-	4	-	5	-	4	2
Cyclodimethicone	-	-	3	-	-	-	-	2	-	-	-
Dimethicone	-	-	-	1	4	2	-	-	3	-	-
Oleyl Erucate	-	-	-	4	-	-	2	-	-	-	2
Dioctyl Malate	-	-	-	-	2	-	-	-	2	-	6
Mineral Oil	-	-	-	-	-	4	-	-	-	-	-
Butyl Adipate	-	-	-	2	4	-	-	-	-	-	3
Octyldodecanol	-	-	-	3	-	-	-	-	8	-	-
Hexyldecanol (and) Hexyldecyllaurate	-	-	11	-	-	-	4	-	-	9	-
Almond Oil	-	-	-	-	-	1	-	5	-	-	-
Panthenol							1.0				
Bisabolol							0.2				
Tocopherol / Tocopheryl Acetate							1.0				
Chitosan	0.1	-	0.2	-	-	-	0.1	-	0.1	-	-
UV-A Filter DE 19712033, Tab.2., Verb. Nr. 1	1.5	2.0	2.7	1.8	2.0	1.8	3.3	1.5	2.0	2.7	1.8
Sodium Phenylbenzimidazole Sulfonate	-	1	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Octocrylene	5	-	-	-	4	-	-	-	-	6	-
Benzophenone-3	-	-	2	-	-	-	2	-	-	-	-
4-Methylbenzylidene Camphor	3	3	-	-	-	-	-	4	-	3	-
Isoamyl p-Methoxycinnamate	-	7.5	-	-	-	-	-	-	5	-	-
Octyl Methoxycinnamate	-	-	6	6	-	7.5	7.5	-	5	-	7.5
Octyl Triazone	2	-	-	-	2.5	-	-	1	-	-	-
Butyl Methoxydibenzoylmethane	1	-	-	-	-	-	-	1	-	2	-
Zinc Oxide	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-
Titanium Dioxide (oberflächenbehandelt)	-	-	10	-	5	-	4	-	-	-	4
Ethanol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8
Butylene Glycol	-	-	2	6	-	-	2	5	-	-	2
Glycerin	5	3	3			5	3	2		10	4
Wasser											

ad 100

Tabelle 2
Formulierungsbeispiele (Forts.) – Mengenangaben als Gew.-%

[illegible]

Claims

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

18

Patentansprüche

10

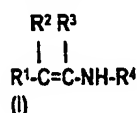
1. Kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen, enthaltend

15

- (a) UV-A-Filter mit Enaminstruktur und
(b) Ölkomponenten und/oder Emulgatoren mit einer Polarität im Bereich von 1,0 bis 4,0 Debye.

20

2. Zubereitungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-A-Filter der Formel (I) enthalten,



25

in der die Doppelbindung in der E oder Z Konfiguration vorliegt und R¹ für COOR⁵, COR⁵, CONR⁵R⁶, CN, O=S(-R⁵)=O, O=S(-OR⁵)=O, R⁸O-P(-OR⁷)=O, R² für COOR⁶, COR⁶, CONR⁶R⁶, CN, O=S(-R⁶)=O, O=S(-OR⁶)=O, R⁸O-P(-OR⁷)=O, R³ für Wasserstoff, einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 Kohlenstoffatomen, R⁴ für einen gegebenenfalls substituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest mit 5 bis 12 Ringatomen, und R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, einen offenkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 Kohlenstoffatomen stehen, wobei die Reste R³ bis R⁸ untereinander, jeweils zusammen mit den Kohlenstoffatomen, an die sie gebunden sind, gemeinsam einen 5- oder 6-Ring bilden können, der gegebenenfalls weiter anelliert sein kann.

30

35

40

3. Zubereitungen nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-A-Filter der Formel (I) enthalten, in der R³ für Wasserstoff, R¹ für CN, COOR⁵ und COR⁵ und R² für CN, COOR⁶ und COR⁶ stehen, wobei R⁵ und R⁶ voneinander unabhängig offenkettige oder verzweigte aliphatische oder gegebenenfalls substituierte, aromatische Reste mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen bedeuten.

45

50

4. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie UV-A-Filter der Formel (I) enthalten, in der R⁴ für gegebenenfalls durch hydrophile oder lipophile Substituenten substituiertes Phenyl steht.

55

5. Zubereitungen nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß R⁴ für einen Alkoxyphenyl- oder Alkoxycarbonylphenylrest steht.
6. Zubereitungen nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß R⁴ für einen Phenylrest steht, der wasserlöslich machende Substituenten trägt, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Carboxylat-, Sulfonat- oder Ammoniumresten.
7. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie Ölkomponenten enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Estern von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen und verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen, linearen oder verzweigten, symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylethern mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe sowie Ringöffnungsprodukten von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen.
8. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie nichtionische Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Anlagerungsprodukten von 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder 0 bis 5 Mol Propylenoxid an lineare Fettalkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, an Fettsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen und an Alkylphenole mit 8 bis 15 C-Atomen in der Alkylgruppe; C₁₂₋₁₈-Fettsäuremono- und -diestern von Anlagerungsprodukten von 1 bis 30 Mol Ethylenoxid an Glycerin; Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Alkylmono- und -oligoglycosiden mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen im Alkylrest und deren ethoxylierte Analoga; Polyglycerinestern, Partialestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C₆₋₂₂-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Zuckeralkoholen, Alkylglucosiden sowie Polyglucosiden; Mono-, Di- und Trialkylphosphaten sowie Mono-

Di- und/oder Tri-PEG-alkylphosphate und deren Salzen; Wollwachsalkoholen; Polyalkylenglycolen sowie Glycerincarbonat.

9. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie anionische, kationische und/oder zwitterionische Emulgatoren enthalten.

10. Zubereitungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie

- (a) 0,1 bis 5 Gew.-% UV-A-Filter mit Enaminstruktur und
- (b) 0,5 bis 50 Gew.-% Ölkomponenten und/oder Emulgatoren mit einer Polarität im Bereich von 1,0 bis 4,0 Debye

enthalten, mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben mit Wasser und gegebenenfalls weiteren Hilfs und Zusatzstoffen zu 100 Gew.-% ergänzen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 00/00382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 852 137 A (BASF AG) 8 July 1998 (1998-07-08) cited in the application the whole document	1-10
X	EP 0 503 338 A (BASF AG) 16 September 1992 (1992-09-16) the whole document	1
X,P	EP 0 895 776 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 10 February 1999 (1999-02-10) the whole document	1
A	WO 92 17461 A (GIVAUDAN-ROURE (INTERNATIONAL) S.A.) 15 October 1992 (1992-10-15)	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document relating to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

A document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 April 2000

Date of mailing of the international search report

20/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.
PCT/EP 00/00382

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 520 615 A (L'OREAL) 5 August 1983 (1983-08-05)	1

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 00/00382

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 852137 A	08-07-1998	DE 19649381 A	04-06-1998
		DE 19712033 A	24-09-1998
		AU 4540697 A	04-06-1998
		BR 9706035 A	18-05-1999
		CN 1183953 A	10-06-1998
		JP 10158140 A	16-06-1998
		US 6037487 A	14-03-2000
		US 5945091 A	31-08-1999
EP 503338 A	16-09-1992	DE 4107379 A	10-09-1992
		JP 4346979 A	02-12-1992
		US 5266320 A	30-11-1993
EP 895776 A	10-02-1999	AU 7877698 A	18-02-1999
		CN 1207290 A	10-02-1999
		JP 11100318 A	13-04-1999
		NO 983581 A	08-02-1999
WO 9217461 A	15-10-1992	AT 148462 T	15-02-1997
		AU 653010 B	15-09-1994
		AU 1417192 A	02-11-1992
		BR 9204818 A	13-07-1993
		DE 69217148 D	13-03-1997
		DE 69217148 T	14-08-1997
		DK 532725 T	02-06-1997
		EP 0532725 A	24-03-1993
		ES 2097319 T	01-04-1997
		IL 101379 A	14-05-1996
		MX 9201376 A	01-01-1993
		SG 47940 A	17-04-1998
		US 5481001 A	02-01-1996
		US 5536453 A	16-07-1996
		ZA 9202268 A	25-11-1992
FR 2520615 A	05-08-1983	LU 83912 A	02-09-1983

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern. oder Altzeichen

PCT/EP 00/00382

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 852 137 A (BASF AG) 8. Juli 1998 (1998-07-08) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10
X	EP 0 503 338 A (BASF AG) 16. September 1992 (1992-09-16) das ganze Dokument	1
X, P	EP 0 895 776 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 10. Februar 1999 (1999-02-10) das ganze Dokument	1
A	WO 92 17461 A (GIVAUDAN-ROURE (INTERNATIONAL) S.A.) 15. Oktober 1992 (1992-10-15)	1

-/-



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung beeinträchtigt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. April 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/04/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2260 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Beardensteller

Glikman, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. als Aktenzeichen

PCT/EP 00/00382

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 852137 A	08-07-1998	DE 19649381 A	04-06-1998
		DE 19712033 A	24-09-1998
		AU 4540697 A	04-06-1998
		BR 9706035 A	18-05-1999
		CN 1183953 A	10-06-1998
		JP 10158140 A	16-06-1998
		US 6037487 A	14-03-2000
		US 5945091 A	31-08-1999
EP 503338 A	16-09-1992	DE 4107379 A	10-09-1992
		JP 4346979 A	02-12-1992
		US 5266320 A	30-11-1993
EP 895776 A	10-02-1999	AU 7877698 A	18-02-1999
		CN 1207290 A	10-02-1999
		JP 11100318 A	13-04-1999
		NO 983581 A	08-02-1999
WO 9217461 A	15-10-1992	AT 148462 T	15-02-1997
		AU 653010 B	15-09-1994
		AU 1417192 A	02-11-1992
		BR 9204818 A	13-07-1993
		DE 69217148 D	13-03-1997
		DE 69217148 T	14-08-1997
		DK 532725 T	02-06-1997
		EP 0532725 A	24-03-1993
		ES 2097319 T	01-04-1997
		IL 101379 A	14-05-1996
		MX 9201376 A	01-01-1993
		SG 47940 A	17-04-1998
		US 5481001 A	02-01-1996
		US 5536453 A	16-07-1996
		ZA 9202268 A	25-11-1992
FR 2520615 A	05-08-1983	LU 83912 A	02-09-1983